



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 D04H 1/42, D06M 15/564, D06N 3/14</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/23289</p> <p>(43) 国際公開日 1999年5月14日(14.05.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04911</p> <p>(22) 国際出願日 1998年10月29日(29.10.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/314555 1997年10月31日(31.10.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED)[JP/JP] 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka, (JP) 大和紡績株式会社(DAIWABO CO., LTD.)(JP/JP) 〒541-0056 大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 三村正久(MIMURA, Masahisa)[JP/JP] 〒694-0041 島根県大田市長久町長久イ-446番地 コードレ化成株式会社内 Shimane, (JP) 新田秀樹(NITTA, Hideki)[JP/JP] 大川信夫(OHKAWA, Nobuo)[JP/JP] 〒723-0015 広島県三原市円一町1丁目1番1号 帝人株式会社 三原事業所内 Hiroshima, (JP)</p>		<p>中村公男(NAKAMURA, Kimio)[JP/JP] 薄井義治(USUI, Yoshiji)[JP/JP] 和気坂弘二(WAKISAKA, Hiroji)[JP/JP] 井元昭裕(IMOTO, Akihiro)[JP/JP] 〒675-0163 兵庫県加古郡播磨町古宮877番地 ダイワボウポリテック株式会社 播磨研究所内 Hyogo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 大島正孝(OHSHIMA, Masataka) 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: NONWOVEN FABRIC, AND SHEETLIKE MATERIALS AND SYNTHETIC LEATHERS MADE BY USING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 不織布、それを用いたシート状物および人工皮革</p> <p>(57) Abstract A nonwoven fabric having an intermingled structure constituted of ultrafine-denier fibers prepared by dividing delaminable conjugate short fibers composed of two of more components, which satisfies the requirements that the single-fiber fineness of each ultrafine-denier fiber is 0.01 to 0.5 denier, that the apparent density of the nonwoven fabric is 0.18 to 0.45 g/cm³, that the ultrafine-denier fibers are intermingled with each other at random to take a dense nonwoven fabric structure, and that the section of the nonwoven fabric has such a homogeneous structure that the average area of empty spaces among fibers in the section is 70 to 250 μm² with a standard deviation of the area thereof lying in the range of 200 to 600 μm² as determined by the image analysis of the section with a scanning electron microscope; and sheetlike materials produced by impregnating the nonwoven fabric with polymeric elastomers. The nonwoven fabric and sheetlike materials are advantageously usable as bases of synthetic leathers.</p>		

(57)要約

二成分以上の剥離分割型複合短繊維から分割された極細繊維からなる不織布であって、各極細繊維の単繊維度が0.01～0.5デニールであり、不織布の見掛け密度が0.18～0.45 g/cm³であり、該極細繊維は互いにランダムに交絡した緻密な不織布構造を有し、不織布断面における繊維間空隙の平均面積が走査型電子顕微鏡の画像解析による測定方法の値で70～250 μm²であり、不織布断面における繊維間空隙の面積の標準偏差が走査型電子顕微鏡の画像解析による測定方法の値で200～600 μm²の均質構造を有するという条件を満たした、極細繊維からなる細い繊維度の交絡構造を有する不織布、および、当該不織布に高分子弾性体を含浸させるシート状物に関する。これら不織布およびシート状物は人工皮革の基材として有利に利用される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シェラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	MN モンゴル	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MW マラウイ	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	NE ニジェール	VN ヴェトナム
CH スイス	IN インド	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	PL ポーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PT ポルトガル	
CY キプロス	KG キルギスタン	RO ルーマニア	
CZ チェコ	KP 北朝鮮	RU ロシア	
DE ドイツ	KR 韓国	SD スーダン	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SE スウェーデン	
EE エストニア	LC セントルシア		

明 細 書

不織布、それを用いたシート状物および人工皮革

5 発明の詳細な説明

発明の属する技術分野

本発明は、人工皮革用の不織布、および該不織布を用いた人工皮革に関し、さらに詳しくは、二成分以上の剥離分割型複合短繊維から得られた極細繊維から構成された不織布およびその不織布からなる人工皮革に関するものである。

10 従来の技術

近年、天然皮革代替物としての人工皮革は、軽さ、イージケアーなどの特徴が消費者に認められ、衣料用、一般資材およびスポーツ分野などに幅広く利用されるようになっている。しかしながら、天然皮革の有する柔軟性、緻密な構造からくるドレープ性等をさらに高めた人工皮革が市場より要求され、種々の提案がな

15 されてきている。

例えば、不織布を構成する繊維を0.3デニール以下とする方法が提案され、実際にこれらの繊維を用いた人工皮革が生産販売されている。これらの0.3デニール以下の繊維を用いた不織布（以下、「マイクロ不織布」と略記する）は単に単糸繊維度を細くした場合であると、カード工程でネップ等が発生したりして工

20 程性が悪くなるため、種々の改良方法が提案されているが、これらの従来の製造方法は次の3方法に大別することができる。

1つは、特公昭48-22126号公報に記載されているように、繊維断面において、海を形成する海成分とその海成分とは非相溶性の多数の島を形成する島成分とを紡糸ノズルの形状によって形成する海島型複合短繊維を用いる方法である。この方法では従来の不織布の製造プロセスを経て、例えばニードルパンチ法や高圧水流交絡法などの機械的交絡処理を施して不織布となされる。次いで、高分子弾性体が含まれ処理され、あるいは含浸処理前に海成分は溶解するが島成分は溶解しない溶剤で海成分を溶解除去してマイクロ不織布とし、この不織布をペー

スとして人工皮革基体となされる。

- もう1つは、特公昭48-27443号公報に記載されているように、繊維断面において海を形成する海成分とその海成分とは非相溶性の島成分を形成する成分とを熔融状態で混合し、海成分中に島成分が分散した分散体を紡糸して得られる混合紡糸海島型複合短繊維を用いる方法である。この方法も前記海島型複合短繊維と同様に不織布となされた後、海成分は溶解するが島成分は溶解しない溶剤で海成分を溶解除去してマイクロ不織布とし、この不織布をベースとして人工皮革基体となされる。

- さらにもう1つの方法は、特開平4-65567号公報に記載されているように、繊維断面において非相溶性の2成分をサイドバイサイド型に複数回交互に配置させた剥離分離型複合短繊維を用いる方法である。この方法では高压水流交絡法などで機械的に交絡させながら剥離分割型複合短繊維を剥離分割してマイクロ不織布となされる。次いで、高分子弾性体が含浸処理されマイクロ不織布をベースとした人工皮革基体となされる。
- この他に、特開昭49-26581号公報、特開昭49-93663号公報、特開昭49-132377号公報、および特開昭54-96181号公報のようにポリアミド成分／ポリエステル系樹脂成分からなる剥離分割型複合短繊維の剥離分割を容易にするためにポリエステル系樹脂成分に熱収縮性を付与させる方法がある。
- これらの繊維からなるマイクロ不織布を用いた人工皮革は、単糸繊度の細さを生かしてスウェード調やヌバック調の人工皮革では柔軟な審美性の高い製品となっている。しかしながら、表面に高分子弾性体などの皮膜を形成させたいわゆる銀付調の人工皮革となした場合は、天然皮革と比べて腰がなく、表面を内に折り曲げた場合に大きい折れ皺が発生するなどで満足されるものになっていないのが現状である。この原因としては、いずれも繊度の細い単糸を発生させる親糸の繊度が3～10デニールと太いため、その親糸を分割して、細い繊度の単糸を発生させても太い集束体として交絡し、結果として従来の太い繊度の単糸の交絡からなる不織布の形成する空隙と同様の空隙を形成しているためと考えられる。

以上のように、人工皮革はマイクロ不織布をベースとしてスウェードを中心にその審美性が消費者に受け入れられ大きく発展している。しかしながら、銀付調人工皮革は銀層としての皮膜が表面に形成されるためマイクロ不織布を使用しても柔軟性は得られるものの腰の強さがなく、折り曲げ皺が発生しやすいなどの欠点があり、靴、鞆、手袋、あるいは家具などに成形した場合、あるいは使用、着用した場合に審美性のある外観がえられにくく、市場からはこの改良が大きく望まれている。

課題を解決しようとする手段

- 本発明者等は、折れ皺の原因が前述の細い繊維度の繊維集束体の交絡からなる不織布構造にあることに着目し、細い繊維度の繊維の交絡からなる不織布構造において、繊維の交絡状態を緻密かつ均質にいか形成させるか、形成した場合のその特性について検討を開始した。まず考えられる方法は、細い繊維度の短繊維を使用する方法であるが、この方法では繊維が細いためカード工程でネップが発生したりして工程性が悪くなるため検討から除外した。
- 次に、細い繊維度の繊維の発生可能な複合短繊維からマイクロ不織布を製造する方法について検討を加えた結果、海島型複合短繊維および混合紡糸海島型複合短繊維からではいずれも海成分の溶解除去するプロセスが必要なことおよび溶解除去する原料のロスがあることを考慮し、コスト的に有利である剥離分割型複合短繊維を用いることにより、細い繊維度の繊維が交絡構造を有するマイクロ不織布について検討した。従来の剥離分割型複合短繊維を用いて高圧水流交絡法によって得られた不織布では、やはり剥離分割された細い繊維度の繊維が大略集束体として交絡された構造となり均質で緻密な構造は得られない。また、前記したポリエステル成分が熱収縮性を有する剥離分割型複合短繊維を用いる方法では、剥離分割時にそのポリエステル成分の軸収縮力を利用して剥離し易くすることを目的としているため、剥離分割時にその収縮エネルギーが消費されてしまい細い繊維度の集束体を崩すまでに至らず、そのため、均質な緻密な構造は得られない。

そこで本発明の第1の目的は、剥離分割型複合短繊維を用いた細い繊維度の繊維の交絡構造において、繊維の集束体の割合を可及的に少なくし、出来る限り繊維

が緻密にかつ均質に交絡した構造の不織布およびその製造方法を提供することにある。

- 本発明の第2の目的は、剥離分割型複合短繊維を用いた細い繊維度の繊維が、緻密でかつ均質な交絡構造を有し、そのため、繊維間空隙が平均的に小さくしかもその空隙の分布が比較的小さい交絡構造を有する不織布およびその製造方法を
- 5 提供することにある。

本発明の第3の目的は、柔軟性に富み、腰が強かつ折り曲げ皺の少ない微細構造を有する人工皮革用のシート状物およびその製造方法を提供することにある。

- 10 本発明の他の目的は、前記不織布およびシート状物の工業的に有利な製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

本発明者らの研究によれば、前記本発明の目的は、下記不織布によって達成されることが見出された。

- 15 すなわち、本発明によれば、
- 極細繊維より構成された不織布であって、
- (i) 該極細繊維は、互いに非相溶性の少なくとも2成分の樹脂より形成された剥離分割型複合短繊維の分割された極細繊維であり、
- (ii) 該極細繊維は、0.01～0.5デニールの単繊維度を有し、
- 20 (iii) 該極細繊維は、互いにランダムに交絡した緻密な不織布構造を形成し、
- (iv) 見掛け密度が0.18～0.45 g/cm³であり、
- (v) 不織布断面における繊維間空隙の平均面積が走査型電子顕微鏡の画像解析による測定方法の値で70～250 μm²であること、および
- (vi) 不織布断面における繊維間空隙の面積の標準偏差が走査型電子顕微鏡
- 25 の画像解析による測定方法の値で200～600 μm²の均質構造を有すること、

を満足することを特徴とする不織布が提供される。

また本発明者らの研究によれば、前記本発明の不織布は、下記製造方法により

得られることが見出された。

- すなわち、本発明によれば、(1) 互いに非相溶性の少なくとも2成分の樹脂から形成された剥離分割型複合短繊維であって、該複合短繊維を構成する少なくとも一種の成分は熱収縮性である複合短繊維によりカードウェブとし次いで積層し(積層工程)、(2) 得られた積層ウェブを絡合処理および剥離分割処理して、該複合短繊維を単繊維度が0.01~0.5デニールの極細繊維に分割させると共に極細繊維を互いに交絡させて未収縮不織布とし(絡合・分割工程)、(3) 得られた未収縮不織布を加熱収縮処理して極細繊維中の熱収縮性の極細繊維を熱収縮させることにより面積を10~50%収縮させる(収縮工程)、ことを特徴とする不織布の製造方法が提供される。

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

- 本発明の剥離分割型複合短繊維を構成する少なくとも2つの成分は、いずれも繊維形成性があり、繊維形成に供される合成樹脂が互いに相溶性でなければ、どのような合成樹脂の組み合わせでも使用することができる。しかしながら、剥離分割型複合短繊維を製造する際の工程管理および生産性を勘案して、熔融紡糸が可能で可能なポリエステル系樹脂、およびポリアミド系樹脂を好適に使用することができる。

- すなわち、本発明の剥離分割型複合短繊維を製造するために使用する合成樹脂としては、繊維形成性ポリエステル系樹脂および繊維形成性ポリアミド系樹脂の非相溶性の2成分であれば特に限定はされず、ポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等が挙げられ、ポリアミド系樹脂としては、ナイロンー6、ナイロンー66、ナイロンー12等が挙げられる。中でもポリエチレンテレフタレート/ナイロンー6の組み合わせが工程性、コスト等の面で好ましい。

- また、ポリエステル系樹脂の他の成分として、金属塩スルホネートを含有するポリエステル共重合樹脂を加え3成分系としても差し支えない。

本発明の剥離分割型複合短繊維は繊維断面において構成成分のうち少なくとも1成分が2個以上に分割し、かつ各構成成分の少なくとも1部が繊維表面に露出

した構造である。分割数においては特に限定されないが、工程性や剥離分割性を考慮し、8～24分割が特に好ましい。また、本発明の剥離分割型複合短繊維の1成分の全体に対する配合の割合は、繊維の分割性および紡糸性の面から30～70重量%が好ましい。特に40～60重量%が好ましい。この範囲を超えると

5 樹脂の粘度バランスの調整が困難なためセクション不良となり、分割率が低下する恐れが生じるからである。

本発明の剥離分割型複合短繊維は、ポリエステル成分の熱収縮率がポリアミド成分の熱収縮率よりも10%以上大きい複合繊維であることが望ましい。本発明は剥離分割後に加熱収縮させることによって、本来ならば剥離分割後に細デニール繊維の集束体として交絡している不織布繊維を、交互に配置されているポリエステル繊維の収縮により収縮の小さいポリアミド繊維との間に自由度を持たせ集束化を緩和すると共に全体を熱収縮させ不織布全体を均質化かつ緻密化させることに特徴がある。従って、ポリエステル成分とポリアミド成分の熱収縮率差が10%以上必要であり、10%に満たない場合は本発明の効果が得られない。

10

本発明の剥離分割型複合短繊維の各成分の熱収縮率差を与えるには紡糸温度、引取速度、延伸温度、延伸倍率などを調整することによって達成することができる。紡糸温度は、両成分の粘度のバランスを考慮して適宜決定されるが、低温紡糸を行うとより熱収縮率差の大きい繊維が得られる傾向にある。また、フィラメントの引取速度は2000m/分以下で行うことが好ましい。引取速度が2000m/分を超えると繊維の結晶配向化が進み十分な熱収縮率差が得られなくなる可能性がある。

15

本発明の剥離分割後繊維の繊度は、0.01～0.5デニールである。0.01デニール未満の場合には、剥離分割後にあまりにも繊維が細いため繊維間で膠着が生じ、人工皮革として高分子弾性体を含浸せしめることが困難となり好ましくない。また0.5デニールを超えると繊維が太すぎるため本発明の目的となる均質かつ微細な構造の不織布が得られないためである。このような繊度の繊維を発生させるフィラメント（親糸）の繊度は分割数、剥離分割後の繊度および延伸倍率から決定されるが、通常1～10デニールが好ましい。このフィラメントの

20

繊維度が1デニール未満であると紡糸時に糸切れが発生し易くなり生産性が低下する。また10デニールより大きくなると製品の繊維度が大きくなり、たとえ分割させたとしても得られる不織布において本発明の目的とする均質かつ緻密なものは得られ難い。

- 5 また、延伸温度は、低温にすればするほど熱収縮率差の大きい繊維が得られる傾向にある。延伸倍率についても倍率を低くすればするほど熱収縮率差は大きくなる。延伸温度および延伸倍率を大きくすると繊維の結晶配向化が促進され、目的とする熱収縮率差が得られない。特に本発明においては、延伸温度は40～60℃であり、延伸倍率は1.0～3.0倍が好ましい。延伸温度が40℃未満
- 10 であると繊維強力が弱くなりカード通過性が悪くなり、延伸温度が60℃より大きいと良好な熱収縮率差が得られ難くなるからである。また、延伸倍率が1.0倍未満では良好な繊維特性が得られず、一方、延伸倍率が3.0倍を超えると良好な熱収縮率差が得られ難くなる。より好ましい延伸倍率は1.2～2.5倍である。
- 15 以上のようにして得られた剥離分割型複合繊維は、繊維表面に油剤等付着後、捲縮を付与し、乾燥を行い、所定の長さにカッター等で切断される。乾燥は一般的に温風等の乾燥処理により行われ、乾燥処理温度を低温にすればするほど熱収縮率差の大きい繊維が得られる傾向にあり、70℃以下が好ましく、より好ましくは40～60℃である。70℃以上であると目的の熱収縮率差が得られず、
- 20 40℃未満であると乾燥効率が悪く、生産性、コスト面で実用的ではない。また、繊維長はカードの通過性などを考慮すると30～100mmが好ましく、より好ましくは40～70mmである。繊維長が100mmを超えるとカードの通過性が悪く、一方、30mm未満であるとカードにかかり難くなる。

- 上記のようにして得られた剥離分割型複合短繊維は、通常のローラーカード
- 25 を用いて開繊し、ウェブ化される。この時、他の短繊維を混綿することも可能である。しかし、本発明の目的を達成するためには混綿される他の短繊維の割合は40重量%未満が好ましい。より好ましくは本発明の剥離分割型複合短繊維から実質的になる短繊維をウェブ化することである。混綿される他の短繊維の割合が

40重量%以上の場合には、本発明の目的とする均質で緻密な不織布を得ることが困難となる恐れがある。

- 混綿される場合の素材としては、特に限定はされないが、例えば、レーヨン等の再生繊維、アセテート等の半合成繊維、ウール等の天然繊維；ナイロンー6、
5 ナイロンー66等のポリアミド繊維；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系繊維；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系繊維等から任意に1あるいは2種以上選択して使用することができる。もちろん繊維形状等も限定されず、上記の熱可塑性樹脂を組み合わせた芯鞘型複合短繊維、剥離分割型複合短繊維、異形断面を有する短繊維等を任意に
10 用いることができる。

- 上記のようにして得られたカードウェブは目的とする目付になるようにクロスレイヤー等を用いて積層されて積層ウェブとした後、機械的交絡処理が施される。積層ウェブの交絡処理はニードルパンチ等のようにバーブ付の針でパンチングする方法、あるいは高圧水流処理によって繊維を交絡させるそれ自体従来の公知方法によってなされる。このとき剥離分割型複合短繊維を三次元的交絡させるとともに、できるだけ剥離分割が起るように処理する必要があるのでニードルパンチングの後に高圧水流交絡処理を行うことが最も効果的である。例えば、目付150 g/m²の不織布を得ようとすれば、孔径0.05~0.5 mmのオリフィスが0.5~1.5 mmの間隔で設けられたノズルから水圧50~200 kg/cm²の柱状水流を不織布の表裏面にそれぞれ1~4回ずつ噴射するとよい。そして高圧水流処理を施した場合は、50℃以上の温水中での収縮性能が残るような温度で乾燥させてもよい。
- 15 20

- このように交絡および剥離分割処理された未収縮不織布は、加熱により熱収縮処理される。剥離分割された細い繊維度の繊維の集束体が交絡された不織布を加熱
25 することにより、集束体を構成するポリエステル繊維がポリアミド繊維よりも熱収縮率が大きいことにより、集束体としての形態が崩されランダム化された形態となり、さらに面方向に収縮が生じて密度が高まることとなる。このように、細い繊維度の繊維の集束体が交絡した従来のマイクロ不織布を加熱処理することにより、集束

体を構成する交互に配置された1成分が熱収縮して集束体の構造が崩され、細い繊維の繊維がランダムに交絡した緻密な構造となり、かつ全体が均質化され密度が高まることとなる。この結果、従来のマイクロ不織布に比較して、繊維と繊維の交絡で形成される繊維間で構成される空隙の体積が微細化されることとなる。

- 5 すなわち、従来のマイクロ不織布に比較して繊維間で形成される空隙体積が小さく、かつ数多くなることとなり、全体の組織が均質でかつ微細な構造となる。

未収縮不織布に熱収縮処理を施すための加熱は、湿熱加熱あるいは乾熱加熱のいずれかでもよいが、温水中で収縮させる方法が好ましい。温水中で収縮させた場合は、その浮力により緊張が緩和された状態で収縮されることになり、本発明

- 10 の目的とする不織布構造をより効果的に形成しやすくなるからである。従って、温水温度は65～90℃が好ましく、さらに好ましくは67～72℃である。加熱処理温度が65℃未満であると熱収縮が不十分であり、一方、80℃を超えると収縮速度が速くなるために均質な熱収縮を発現させることが困難となる。

- ポリエステル繊維の熱収縮により不織布の面積が収縮して密度が高まる。この
15 時の面積収縮率を、 $\{ (\text{収縮前の面積} - \text{収縮後の面積}) / (\text{収縮前の面積}) \} \times 100 (\%)$ とすると、好ましい面積収縮率は10～50%であり、より好ましくは15%～40%である。面積収縮率が10%未満であると本発明の緻密かつ均質な構造の不織布が得られない。一方、面積収縮率が50%を超えると熱収縮時に皺の発生が生じたり、繊維間の空隙が小さくなりすぎ、すなわち、見掛け密度が必要以上に高くなり腰は強いがドレープ性の低い不織布となり好ましくない。
20

- 面積収縮率が高いほど見掛け密度の高い不織布が得られる。本発明の不織布の見掛け密度は0.18～0.45 g/cm³が好ましく、より好ましくは0.25～0.40 g/cm³である。本発明の熱収縮による不織布構造の均質化を発
25 現させようとする見掛け密度が0.18 g/cm³が下限となる。また、見掛け密度が0.45 g/cm³を超えた不織布は前記のように腰は強いがドレープ性の低い不織布となり好ましくない。

面積収縮率および見掛け密度は、本発明の剥離分割型複合短繊維のポリエステ

ル成分の熱収縮率、混綿率、交絡度、あるいは収縮工程の加熱温度等によって容易に調整することができる。

- 前記のようにして得られた本発明の不織布は繊維が緻密かつ均質な交絡した構造であることが特徴であり、不織布の表面直角方向の断面における繊維間の空隙
- 5 の平均面積が走査型電子顕微鏡の画像解析による測定方法の値で70～250、好ましくは100～230平方マイクロメートル (μm^2) である。また、この時の標準偏差の値が200～600、好ましくは250～500 μm^2 である。該平均面積が70 μm^2 未満である場合は、従来にない高密度で緻密かつ均質な不織布となるが、前記のように腰は強いがドレープ性の低い不織布となり好ま
- 10 しくない。また、該平均面積が250 μm^2 を超えると、一見均質そうに見えても人工皮革として表面に銀層としての膜を形成した場合に、従来の不織布と同様なものとなり、腰が弱く、折れ皺が発生し易い不織布となり好ましくない。

- また、均質性を表わす標準偏差の値は小さいほど好ましいが、600 μm^2 を超えると平均値が本発明の目的とする範囲に入っても大きい空隙が散在する
- 15 ことを意味し、折れ皺が発生し易い不織布となり好ましくない。

本発明の不織布の表面直角断面における繊維間の空隙の平均面積は、次のような走査型電子顕微鏡の画像解析による方法で測定される。

(1) 試料作成；

- 測定しようとする不織布の断面試料を日本電子（株）製のイオンスパッタリング装置「JFC-1500」を使用して、使用圧力 $\sim 10^{-1}\text{Pa}$ 、
- 20 コーティング膜厚800オングストロームの条件下でイオンスパッタリング法にて金の皮膜を形成させる。

(2) 電子顕微鏡撮影；

- 上記(1)で作成した試料を日本電子（株）製の走査型電子顕微鏡「JSM-6100」を使用して、加速電圧；5KV、フィラメント電流；
- 25 2.2A、走査速度；15.7sec/line（水平、60Hz）の条件下で観察用CRTに画像信号波形を表示し、波形のピークと最低レベルを電位目盛のそれぞれ5Vと0Vに一致させ、波形モニターをオフ

として露出を決定する。次に倍率を200に設定する。

(3) 画像処理；

- 旭化成（株）製高精細画像解析システム「IP-1000PC」を使用して、画像を走査型電子顕微鏡より入力（自動）し、「開孔計測」の画像処理を選択して測定する。この場合の画像処理の2値化のしきい値は、
5 輝度分布最大値の1/2とする。本発明の記載における不織布および人工皮革用基材の断面における繊維間の空隙の平均面積は、すべて上記記載の方法によるものである。

- 前記測定（1）～（3）において、イオンスパッタリング装置、走査型電子顕
10 微鏡および画像解析装置はいずれも同様の機能および性能を有するものであれば他の装置を使用することもできる。

得られた不織布は、それ自体で人工皮革用途に好適なものとなるが、その他にも衣料用途、内装材、インテリア材、工業用ワイパーやワイピングクロスなどのワイパー用途、バグフィルターや濾過布などのフィルター等の用途に用いられる。

- 15 本発明の前記不織布は、これに高分子弾性体を含浸させて複合化することにより、柔軟性に富みかつ強い腰を有するシート状物となり、これは人工皮革の基布として優れた価値を有するものとなる。

かくして本発明者らの研究によれば、前記不織布を使用した、人工皮革の基布として有用な下記シート状物が提供される。すなわち、本発明によれば、

- 20 極細繊維により構成された不織布に高分子弾性体を含浸させたシート状物であって、

- (i) 該極細繊維は、互いに非相溶性の少なくとも2成分の樹脂より形成された剥離分割型複合短繊維の分割された極細繊維であり、
- (ii) 該極細繊維は、0.01～0.5デニールの単繊維度を有し、
- 25 (iii) 該極細繊維は、互いにランダムに交絡した緻密な不織布構造を形成し、
- (iv) 該シート状物は、不織布：高分子弾性体との割合が重量比で97：3～50：50であり、
- (v) 該シート状物0.20～0.60g/cm³の見掛け密度を有し、

(vi) 該シート状物は、高分子弾性体含浸不織布断面における繊維間空隙の平均面積が走査型電子顕微鏡の画像解析による測定方法の値で70～120 μm^2 であり、かつ、

- (vii) 該シート状物は、高分子弾性体含浸不織布断面における繊維間空隙の面積の標準偏差が走査型電子顕微鏡の画像解析による測定方法の値で50～250 μm^2 の均質構造を有する、

ことを満足することを特徴とするシート状物が提供される。

本発明者らの研究によれば、前記シート状物は、下記のシート状物の製造方法(I)および(II)によって、工業的に有利に製造されることが見出された。

10 シート状物の製造方法(I)：

(1) 互いに非相溶性の少なくとも2成分の樹脂から形成された剥離分割型複合短繊維であって、該複合短繊維を構成する少なくとも一種の成分は熱収縮性である複合短繊維をカードウェブとし次いで積層し(積層工程)、

- (2) 得られた積層ウェブを絡合処理および剥離分割処理して、該複合短繊維を
15 単繊維度が0.01～0.5デニールの極細繊維に分割させると共に極細繊維を互いに交絡させて未収縮不織布とし(絡合・分割工程)、

(3) 得られた未収縮不織布を加熱収縮処理して極細繊維中の熱収縮性の極細繊維を熱収縮させることにより面積を10～50%収縮させる(収縮工程)、次いで

- 20** (4) 得られた不織布に高分子弾性体を含浸させる(含浸工程)、
 ことを特徴とするシート状物の製造方法。

シート状物の製造方法(II)：

- (1) 互いに非相溶性の少なくとも2成分の樹脂から形成された剥離分割型複合短繊維であって、該複合短繊維を構成する少なくとも一種の成分は熱収縮性である複合短繊維をカードウェブとし次いで積層し(積層工程)、
25

(2) 得られた積層ウェブを絡合処理および剥離分割処理して、該複合短繊維を単繊維度が0.01～0.5デニールの極細繊維に分割させると共に極細繊維を互いに交絡させて未収縮不織布とし(絡合・分割工程)、

(3) 得られた未収縮不織布に高分子弾性体を含浸させ（含浸工程）、次いで
(4) 得られた未収縮シート状物を加熱収縮処理して極細繊維中の熱収縮性の極
細繊維を熱収縮させることにより面積を10～50%収縮させる（収縮工程）、
ことを特徴とするシート状物の製造方法。

- 5 前記したシート状物の製造方法において、(I) および (II) は、前者が
未収縮不織布を加熱処理した後、高分子弾性体を含浸させるのに対して、後者は、
未収縮不織布に高分子弾性体を含浸させた後、加熱収縮処理する点において基本
的に相異なる。いずれの方法も本発明の目的するシート状物が得られるが、前者
の方が一層緻密でかつ均質な繊維間の空隙を有する構造体を得られるので好まし
10 い。

次に本発明のシート状物およびその製造方法についてさらに詳しく説明する。

- 前記した本発明の不織布（または未収縮不織布）に含浸複合化される高分子
弾性体は、通常人工皮革に使用されているものであればよい。すなわち高分子弾
性体としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリエステル、ポリエス
15 テルエーテル共重合体、ポリアクリル酸エステル共重合体、ポリウレタン、ネオ
プレン、スチレンブタジエン共重合体、シリコーン樹脂、ポリアミノ酸、ポリア
ミノ酸ポリウレタン共重合体などの合成樹脂あるいは天然高分子樹脂、あるいは
これらの混合物などがある。さらに必要によっては顔料、染料、架橋剤、充填剤、
可塑剤、各種安定剤などを添加してもよい。ポリウレタンあるいはこれに他の樹
20 脂を加えたものは柔軟な風合いが得られるので好ましく用いられる。

- 上記の高分子弾性体は有機溶剤の溶液、または分散液として、あるいは水溶液、
または水分散液として本発明の不織布に含浸処理される。凝固方法は、従来公知
の方法を採用することができ、例えば、乾燥による方法があり、好ましくは感熱
凝固法があり、さらに好ましくはW/O型エマルジョンからの乾燥による多孔凝
25 固法がある。さらに例えば水と混和性のある有機溶剤から水を主体とした凝固溶
液中で多孔凝固させる湿式法があり、従来公知のいずれの方法が採用されてもよい。

含浸される高分子弾性体の量の制御は含浸液中の高分子弾性体の濃度調整、お
よび含浸時の含浸液のウェットピックアップ調整で簡単に達成できる。本発明で

は、該不織布と高分子弾性体との割合は重量比で97：3～50：50であり、好ましくは95：5～60：40である。高分子弾性体の比率が3重量%に満たない場合は、柔軟なものが得られ易いが、腰がなく、また銀付調人工皮革となすため表面に高分子弾性体の膜を形成する場合の接着強度が得られ難く好ましくない。また、該比率が50重量%を超えると高分子弾性体の性格が強くなり、ゴム弾性が強く人工皮革用のシート状物としては好ましくない。

本発明の不織布は、繊維が緻密かつ均質に絡合されているため、含浸される高分子弾性体の量が少なくても腰の強いシート状物が得られる。含浸処理された本発明の含浸不織布シート状物は見掛け密度が0.20～0.60 g/cm³好ましくは0.25～0.55 g/cm³である。含浸不織布（シート状物）の見掛け密度は使用する不織布の見掛け密度と含浸される高分子弾性体の含浸量によって決定されるが、0.20 g/cm³に満たない場合は、本発明の特徴である構造の均質性が得られ難く腰の強さも感ぜられず、また必要強度も得られ難く人工皮革のベース基材としては好ましくない。また、見掛け密度が0.60 g/cm³をこえると腰の強さは得られ易いが、柔軟性およびドレープ性が得られ難く好ましくない。

本発明の含浸不織布（シート状物）は緻密でかつ均質であり、この特徴は不織布で測定したと同様に走査型電子顕微鏡の画像解析による方法で測定される。すなわち、本発明の含浸不織布（シート状物）の表面直角断面における繊維、高分子弾性体が形成する空隙の平均面積は70～120、好ましくは80～110 μm²であり、その時の標準偏差の値は50～250、好ましくは70～200 μm²である。該空隙の平均面積が120 μm²を超えると緻密さが不足し、人工皮革として折り曲げ皺が発生し易くなり好ましくない。また、該空隙の平均面積が70 μm²に満たない場合は緻密になりすぎて強い腰が得られるが、柔軟性やドレープ性が得られ難く好ましくない。また、均質性を表わす標準偏差の値は小さい程好ましいが、250 μm²を超えると前記平均面積の値が本発明の目的とする範囲に入っているにもかかわらず大きい空隙が散在することを意味し、人工皮革となしたときの折り曲げ皺が発生し易くなり好ましくない。

本発明のシート状物は、0.3～3.0mm、好ましくは0.5～2.0mmの厚みを有しているのが適当である。

- 前記したシート状物の製造方法は、未収縮不織布を熱収縮させて収縮不織布となし、次いで高分子弾性体を含浸させる製造方法（I）について主として説明したが、製造方法（II）についても各工程の基本的な条件や手段は何等変更なく採用することができる。すなわち、製造方法（II）においては、製造方法（I）と同様にして得た未収縮不織布に対して、高分子弾性体の含浸させ、次いで得られた未収縮シート状物を加熱収縮処理すればよい。この製造方法（II）において、熱収縮性の極細繊維の熱収縮は、製造方法（I）の方法と条件（不織布の製造方法で説明した方法と条件）により実施される。しかし製造方法（II）は、高分子弾性体の含浸した後に加熱処理が行われるので、繊維間の空隙に既に高分子弾性体を含浸されていることを考慮すると、熱収縮性の極細繊維の熱収縮およびそれに伴う繊維間空隙の緻密化および均質化は当然発現するが、製造方法（I）における発現よりも若干低下する。そのため、製造方法（II）によって得られたシート状物の走査型電子顕微鏡の画像解析による測定結果は、空隙の平均面積は70～120 μm^2 の範囲の間で若干高目にシフトし、また標準偏差の値も50～250 μm^2 の範囲の間で若干高目にシフトする。

- 前記した本発明方法により製造されたシート状物は、人工皮革用の基材として有利に使用される。このまま表面を起毛すればスエード調、あるいはヌバック調の人工皮革となすことができる。この際、染色によってさらに価値を高めることが可能である。また、表面に高分子弾性体の皮膜を設けることにより銀付調の人工皮革を得ることができる。従来の銀付調の人工皮革は、ベース基材となる含浸不織布が緻密性および均質性の点で満足できるものではなく折り曲げ皺が発生し易いものであり、揉むことによって折り曲げ皺をあらかじめ付与したり、表面に形成する高分子弾性体の層を必要以上に厚くしたりしてその欠点を補ってきた。それに対し、本発明のシート状物をベースとした人工皮革は、表面に形成する銀層としての高分子弾性体の膜の厚さに関係なしに折り曲げ皺を発生しにくく、腰が強く柔軟でドレープ性のあるものとなる。

- 銀層としての高分子弾性体を表面に形成する方法としては、従来公知の方法が採用されるが、代表的な例としては、離型紙上に皮膜を形成して含浸不織布の表面に接着貼り合わせするラミネート方法があり、さらには高分子弾性体のW/O型エマルジョンを含浸不織布の表面に塗布し、乾燥によって多孔層を形成してエンボス加工、グラビア塗装などにより銀層を形成する方法、あるいは該多孔層の表面にラミネートにより皮膜を形成する方法、さらには高分子弾性体の水混和性有機溶剤溶液を含浸不織布の表面に塗布し、水を主体とした凝固浴中で多孔凝固させる湿式法で形成した多孔層にエンボス加工、グラビア塗装などで銀層を形成させる方法、あるいは該多孔層の表面ラミネートにより皮膜を形成する方法がある。
- 10 以上のようにして得られた本発明の人工皮革は、柔軟性、表面の柄、色、艶などが調整されてスポーツシューズのアッパー材および副資材；サッカーボール、バスケットボール、バレーボールなどの各種ボール；鞆、ハンドバッグ、アッタシュケースなどの鞆袋物；ソファ、椅子張り、自動車シートなどのシート類；ゴルフ手袋、野球グローブ、スキー手袋などの手袋類；あるいは衣料などの広い用途に好ましく使用することが可能となる。殊に本発明の人工皮革は、柔軟性、優れた物理的強度、軽量性および折り曲げ皺の発生のにくさを全て満足するものであるから靴のアッパー材、特にスポーツシューズのアッパー材として優れた価値を有している。またボール類、家具用シート、車輛用シート、衣料、手袋、鞆またはバッグなどの袋物にも有利に利用できる。

20 実施例

- 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。なお、実施例および比較例における部および％は、特に断らない限り重量基準であり、また、原綿の温水収縮率、厚さ、引張強力、破断伸度、曲げ硬さ、圧縮応力、および皮革ライク度はそれぞれ以下の方法で測定したものである。

(1) 原綿の温水収縮率

延伸後、機械捲縮を付与したクリンプトウを20cm採取し、繊度1de当たり1mgの荷重がかかるように重りを吊るして引き伸ばした状態でトウの中央に

10 cmの長さで2点の印を付ける。印を付けた後、荷重を取り除き、70℃の温水中にトウを30分浸漬し、浸漬後トウの水分を室温で風乾して取り除き、再度上記の荷重をかけ、印の長さを測定し、収縮前後の印の長さの比を求める。

(2) 厚さ

- 5 厚み測定器（株式会社大栄科学精器製作所製、商品名「PEACOCKモデルH」）を使用し、試料1 cm²当たり180 gの荷重を加えた状態で測定する

(3) 引張強力および破断伸度

- JIS L-1096法に準じ、幅5 cm、長さ15 cmの試料片をつかみ間隔10 cmで把持し、定速伸長型引張試験機を用いて引張速度30 cm/分で伸
10 長し、切断時の荷重値および伸長率をそれぞれ引張強力、破断伸度とする。

(4) 曲げ硬さ

- 試験片25 mm×90 mmを準備し、長手方向片端の20 mmを保持具で保持し、保持具より20 mmの位置にあるUゲージの測定部に試験片のもう一方の片端の先端から20 mmの中央部があたるように保持具をスライドさせて固定し、
15 固定してから5分後の応力を記録計より読み取り、幅1 cm当たりの応力に換算して曲げ硬さ（柔軟度）として単位はg/cmで表わす。

(5) 圧縮応力

- 試験片25 mm×90 mmを準備し、長手方向片端の30 mmの位置で折り曲げて、20 mmの間隔にセットされた平板とUゲージの測定板との間に固定し、
20 次いでUゲージの測定板を10 mm/分の速度で平板と水平に下方へ移動させて試験片を圧縮し、平板とUゲージとの間隔が5 mmとなったときの応力を記録計より読み取り、幅1 cm当たりの応力に換算して圧縮応力（腰の強さ）として単位はg/cmで表わす。

(6) 皮革ライク度

- 25 天然皮革の特徴として、その構造の緻密性と均質性によってもたらされる「柔らかくて腰が強い」が挙げられ、この指標として（圧縮応力）／（曲げ硬さ）を皮革ライク度として表わす。

実施例1；（不織布-1の作成）

第1成分としてポリエチレンテレフタレート、第2成分としてナイロン6とし図1に示すような16分割歯車型の断面を有する剥離分割型複合繊維を引取速度1000m/分で熔融紡糸し、6.6デニールの未延伸糸を得た。両成分の容積比率は50:50であり、両成分は互いに相手成分によって16分割されている。紡糸後、40℃の温水中で2.0倍延伸し、3.3デニールの延伸糸を得た。次に、油剤を0.3%付着させ、スタッフボックスを通して機械撚縮を与え、60℃のコンベア式の熱風貫通型乾燥機で乾燥させ、繊維長45mmに切断して温水収縮率9.5%の熱収縮性剥離分割型複合短繊維を得た。

上記の熱収縮性剥離分割型複合短繊維をパラレルカードにて開繊したカードウェブをクロスレイヤーにて積層させ、目付180g/m²の積層ウェブを得た。次いで、この積層ウェブをニードルルーム77本/cm²でニードルパンチング処理を行い、その後、高圧水流交絡処理を表面側から水圧50kg/cm²で1回、140kg/cm²を2回続けて、裏面側から水圧140kg/cm²を2回処理することによって目付165g/m²の不織布を得た。このときの不織布中の繊維の分割率は95%であった。ここで不織布中の繊維の分割率は、不織布の断面を電子顕微鏡で200倍で撮影し、全体の面積と未分割（完全に分割していない、例えば、2個や3個程度に分割したものも含む）の繊維の断面積の差を全体の面積で除した値であり、値が大きいほどよく分割している。

上記の不織布を75℃の温水槽の中に20秒間浸漬させてポリエチレンテレフタレート繊維を収縮させて面積を21%収縮させ、110℃の熱風乾燥機で乾燥させて厚さ0.63mm、見掛け密度0.331g/cm³の不織布-1を得た。このものの平均単繊維度は、0.23デニールであった。得られた不織布を走査型電子顕微鏡による画像解析によって断面構造を解析したところ、繊維間空隙の平均面積は223.3μm²、標準偏差は474.5μm²であり、その画像は緻密かつ均質な構造を顕していた。

実施例2；（不織布-2の作成）

60℃の温水中で1.5倍延伸した以外は実施例1と同様の方法により、4.5デニールの温水収縮率13.5%の熱収縮性剥離分割型複合短繊維を得た。こ

ここで得た繊維をパラレルカードにて開繊したカードウェブをクロスレイヤーにて積層させ、目付 200 g/m^2 の積層ウェブを得た。次に、この積層ウェブを実施例1と同様の条件で分割および交絡処理により処理し、目付 188 g/m^2 の不織布を得た。このときの不織布中の繊維の分割率は96%であった。その後、

5 実施例1と同様の熱処理を施し面積を23%収縮させ、厚さ 0.73 mm 、見掛け密度 0.337 g/cm^3 の不織布-2を得た。このものの平均単繊度は、 0.31 デニールであった。この不織布-2の走査型電子顕微鏡の画像解析の結果、この不織布の断面における繊維間空隙の平均断面積は $186.7\text{ }\mu\text{m}^2$ であり、標準偏差は $375.7\text{ }\mu\text{m}^2$ であった。

10 実施例3；（シート状物-1の作成）

実施例1で作成した不織布-1に、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレンアジペートジオール、およびエチレングリコールから合成された100%伸長応力 105 kg/cm^3 のポリウレタンの10%ジメチルホルムアミド溶液を含浸させ、表面の余分な溶液を掻き落とし

15 て水中にて浸漬凝固させた後、洗浄、乾燥してシート状物-1を得た。得られたシート状物-1の不織布：ポリウレタンの比率は重量で77：23であり、目付は 272 g/m^2 、厚さは 0.65 mm 、見掛け密度は 0.42 g/cm^3 であった。なお、引張強力はタテ方向 11.5 kg/cm 、ヨコ方向 9.2 kg/cm であり、破断伸度はタテ方向85%、ヨコ方向110%であった。走査型電子

20 顕微鏡の画像解析の結果、シート状物-1の断面における空隙の平均面積は $101.6\text{ }\mu\text{m}^2$ であり、標準偏差は $131.3\text{ }\mu\text{m}^2$ であり、その画像は極めて緻密で均質なものであった。

実施例4；（シート状物-2の作成）

実施例2で作成した不織布-2に、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリ

25 テトラメチレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリブチレンアジペートジオール、およびトリメチレングリコールから合成された100%伸長応力 110 kg/cm^3 のポリウレタンの16%メチルエチルケトンスラリー液100部に水を35部分散させたW/O型エマルジョンを含浸させ、表面の余分な

- エマルジョン液を掻き落として温度45℃、相対湿度70%の雰囲気中で凝固させた後、乾燥してシート状物-2を得た。得られたシート状物-2の不織布：ポリウレタンの比率は重量で76：24であり、目付は331g/m²、厚さは0.74mm、見掛け密度は0.45g/cm³であった。なお、引張強力はタテ方向13.1kg/cm、ヨコ方向11.7kg/cmであり、破断伸度はタテ方向92%、ヨコ方向115%であった。走査型電子顕微鏡の画像解析の結果、シート状物-2の断面における空隙の平均面積は89.2μm²であり、標準偏差は115.0μm²であり、その画像は極めて緻密で均質なものであった。

実施例5；（人工皮革-1の作成）

- 10 実施例3で作成したシート状物-1の表面に、離型紙上で作成したポリウレタンの50μmの皮膜を二液型ウレタン系接着剤を用いて接着し、乾燥および架橋反応を充分に行った後、離型紙を剥ぎ取り銀付調の人工皮革-1を得た。得られた人工皮革の目付は345g/m²、厚さは0.71mmであり、また曲げ硬さは0.35g/cm、圧縮応力は36g/cmであり、皮革ライク度は103
- 15 と大きく、天然皮革である一般的なカーフの値90～130の範囲に入るものであり、柔軟で腰が強く、表面を内曲げたときには折れ皺が発生せず表面に無数の小皺として分散し、従来の人工皮革にはみられない緻密な均質感のあるものであり、靴材料、シート材料および各種グローブ材料などに好適なものであった。

実施例6；（人工皮革-2の作成）

- 20 実施例4で作成したシート状物-2の表面に、離型紙上で作成したポリウレタンの50μmの皮膜を二液型ウレタン系接着剤を用いて接着し、乾燥および架橋反応を充分に行った後、離型紙を剥ぎ取り銀付調の人工皮革-2を得た。得られた人工皮革の目付は405g/m²、厚さは0.81mmであり、また曲げ硬さは0.43g/cm、圧縮応力は48g/cmであり、皮革ライク度は113
- 25 と大きく、柔軟で腰が強く、折れ皺が発生しにくく、従来の人工皮革にはみられない緻密な均質感のあるものであり、靴材料、シート材料および各種グローブ材料などに好適なものであった。

実施例7；（人工皮革-3の作成）

実施例3で作成したシート状物-1の表面に、実施例1で使用したポリウレタンの18%濃度ジメチルホルムアミド溶液を目付け600 g/m²で被覆して水中にて浸漬凝固させた後、洗浄、乾燥して人工皮革基材を得た。得られた人工皮革基材の表面に顔料を含んだ着色塗料をグラビアロールにて塗装し、次いで加熱エンボスロールにて柄付けを施し人工皮革-3を得た。得られた人工皮革の目付けは380 g/m²、厚さは0.85 mmであり、また曲げ硬さは0.52 g/cm、圧縮応力は49 g/cmであり、皮革ライク度は94と大きく、表面がソフトで、かつ腰が強く、折れ皺も入りにくく、天然皮革の高級カーフを感じさせるものであった。

10 比較例1；（不織布-3の作成）

紡糸後、80℃の温水中で2.0倍延伸した以外は実施例1と同様の方法により、繊維度3.3デニール、繊維長45 mmの剥離分割型複合短繊維を得た。温水収縮率は1.0%であった。ここで得た繊維をパラレルカードにて開織したカードウェブをクロスレイヤーにて積層させ、目付け200 g/m²の積層ウェブを得た。次に、この積層ウェブを実施例1と同様の分割および交絡処理により処理し、目付け192 g/m²の不織布を得た。このときの不織布中の繊維の分割率は94%であった。その後、実施例1と同様の熱処理を施し、見掛け密度0.232 g/cm³の不織布-3を得た。このときの面積収縮率は3%であった。また、このものの平均単繊維度は、0.23デニールであった。得られた不織布を走査型電子顕微鏡による画像解析によって断面構造を解析したところ、繊維間空隙の平均面積は297.5 μm²、標準偏差は642.2 μm²であり、その画像では一見緻密に見えるが、大きな空隙が散在し、剥離分割した繊維度の細い繊維の集束体が交絡している構造であった。

比較例2；（シート状物-3の作成）

20 比較例1で作成した不織布-3に、実施例3で使用したポリウレタンを用い、実施例3と同様の操作で含浸、凝固、洗浄および乾燥してシート状物-3を得た。得られたシート状物-3の不織布：ポリウレタンの比率は重量で79：21であり、目付けは273 g/m²、厚さは0.83 mm、見掛け密度は0.33 g/

cm³であった。なお、引張強力はタテ方向12.1kg/cm、ヨコ方向9.6kg/cmであり、破断伸度はタテ方向82%、ヨコ方向115%であった。走査型伝頭微鏡の画像解析の結果、シート状物の断面における空隙の平均面積は185.1μm²であり、標準偏差は387.1μm²であり、その画像は大きな空隙が多く緻密で均質なものとはいえなかった。

比較例3；（人工皮革－4の作成）

比較例2で作成したシート状物－3の表面に、離型紙を用いて実施例5と同様の操作でポリウレタンの皮膜を設け、銀付調人工皮革－4を得た。得られた人工皮革－4の目付けは346g/m²、厚さ0.86mmであり、また曲げ硬さは0.95g/cm、圧縮応力は34g/cmであり、皮革ライク度は36であった。銀付調人工皮革－4は従来の銀付調人工皮革と同様に表面を内曲げすると大きな折れ皺が発生するものであった。

比較例4；（不織布－4の作成）

実施例1で作成した熱収縮性剥離分割型複合短繊維を平行カードにて開繊したカードウェブをクロスレイヤーにて積層させ、目付け180g/m²の積層ウェブを得た。次いでこの積層ウェブをニードルルーム850本/cm²でニードルパンチング処理を行い、その後ベンジルアルコール15%と非イオン界面活性剤3%のエマルジョンの中で、75℃で10分間浸漬処理し乾燥し、厚さ0.70mm、見掛け密度0.33g/cm³の不織布－4を得た。得られた不織布－4は面積収縮率は29%であったが、剥離分割と収縮が同時に進行したためか、分割率は82%であり、構造は剥離分割前の交絡状態のままで剥離分割繊維の集束体となっていた。なお、走査型電子顕微鏡による画像分析の結果、繊維間空隙の平均面積は457μm²、標準偏差は891μm²であり、その画像は剥離分割後の繊維の細い繊維の集束体が交絡した状態であり、全体的には緻密に見えるが、大きい空隙が散在していた。

比較例5；（シート状物－4の作成）

比較例4で作成した不織布－4に、実施例3で使用したポリウレタンを用い、実施例3と同様の操作で含浸、凝固、洗浄および乾燥してシート状物－4を得た。

得られたシート状物－４の不織布：ポリウレタンの比率は重量で７７：２３であり、目付けは３０２ｇ／ｍ²、厚さは０．７０mm、見掛け密度は０．４３ｇ／ｃｍ³であった。なお、引張強力はタテ方向１０．２ｋｇ／ｃｍ、ヨコ方向８．６ｋｇ／ｃｍであり、破断伸度はタテ方向９２％、ヨコ方向１１７％であった。

- 5 走査型電子顕微鏡の画像解析の結果、シート状物－４の断面における空隙の平均面積は２５２．１μｍ²であり、標準偏差は５７４．５μｍ²であり、その画像は一見緻密で均質に見えるが、大きい空隙が散在するものであった。

比較例６；（人工皮革－５の作成）

- 比較例５で作成したシート状物－４の表面に、離型紙を用いて実施例５と同様の操作でポリウレタンの皮膜を設け、銀付調人工皮革－５を得た。得られた人工皮革－５の目付けは３７５ｇ／ｍ²、厚さは０．７３mmであり、また曲げ硬さは０．６２ｇ／ｃｍ、圧縮応力は３０ｇ／ｃｍであり、皮革ライク度は４８であった。銀付調人工皮革－５は従来の銀付調人工皮革と同様に表面を内曲げすると大きな折れ皺が発生するものであった。

- 15 比較例７；（不織布－５の作成）

島成分としてナイロン－６、海成分としてポリエチレンとして（重量比５０：５０）、混合紡糸および延伸によって５．５デニールの繊維断面が海・島型の複合繊維の延伸糸を得た。次に、油剤を０．３％付着させ、スタッファボックスを通して機械捲縮を与え、熱風乾燥機で乾燥させて４５mmに切断して混合紡糸による海島型複合短繊維を得た。該繊維を平行カードにて開繊したカードウェブをクロスレイヤーにて積層させ、次いでニードルルーム８００本／ｃｍ²でニードルパンチ処理を施し、目付け５００ｇ／ｍ²の不織布を得た。その後、加熱加圧処理を施し、厚さ１．４７mm、見掛け密度０．３４ｇ／ｃｍ³に調整し不織布－５を得た。得られた不織布－５を走査型電子顕微鏡によって断面構造を解

- 20 析したところ、繊維間空隙の平均面積は７６８．５μｍ²、標準偏差は１２１９．２μｍ²であり、その画像は当然ながら繊維度が５．５デニールと太いことにより大きい空隙で構成されていた。不織布－５を９０℃に加熱されたトルエン中に浸漬して複合繊維の海成分を構成しているポリエチレンを溶解して抽出し、島成

分を構成するナイロン-6の極細繊維を発生させて乾燥したが、繊維が細いため膠着を生じ、厚さが0.31mmの人工皮革用としては使用不可能なペーパーライクのものとなった。従って、不織布-5をそのまま人工皮革用として使用することとした。

5 比較例8；（シート状物-5の作成）

- 比較例7で作成した不織布-5に、実施例3で使用したポリウレタンを用い、実施例3と同様の操作で含浸、凝固、洗浄および乾燥した。次いで、90℃に加熱されたトルエン中に浸漬して複合繊維の海成分を構成しているポリエチレンを溶解して抽出し、島成分を構成するナイロン-6の極細繊維を発生させて乾燥した。その後、加熱加圧により厚さおよび見掛け比重を調整してシート状物-5を得た。得られたシート状物-5の不織布：ポリウレタンの比率は重量で59：41であり、目付けは426 g/m²、厚さは1.12 mm、見掛け密度は0.38 g/cm³であった。なお、引張強度はタテ方向12.4 kg/cm、ヨコ方向11.4 kg/cmであり、破断伸度はタテ方向96%、ヨコ方向109%であった。走査型電子顕微鏡の画像解析の結果、シート状物-5の断面における空隙の平均面積は297.6 μm²であり、標準偏差は795.4 μm²であり、その画像は0.05デニールから0.001デニールの極細繊維の集束体が交絡した様態の中にポリウレタンが存在する構造であり、大きい空隙が多かった。

比較例9；（人工皮革-6の作成）

- 比較例-8で作成したシート状物-5の表面に、離型紙を用いて実施例5と同様の操作でポリウレタンの皮膜を設け、銀付調人工皮革-6を得た。得られた人工皮革-6の目付けは497 g/m²、厚さは1.21 mmであり、また曲げ硬さは0.53 g/cm、圧縮応力は28 g/cmであり、皮革ライク度は53であった。銀付調人工皮革-6は非常にソフトであるが、腰の強さがなく、従来の銀付調人工皮革と同様に表面を内曲げすると大きな折れ皺が発生するものであった。

比較例10；（シート状物-6の作成）

比較例-8で作成したシート状物-5の表面をバフイング機で研磨、起毛し、

起毛長の長い極細繊維で覆われた状態とし、次いで、高圧水流交絡処理をこの起毛表面に水圧 50 kg/cm^2 で1回、 140 kg/cm^2 で2回施して表面の起毛された極細繊維を再度緻密に交絡させ、シート状物-6を作成した。走査型電子顕微鏡でこの断面を観察すると、大部分はシート状物-5と同様に極細繊維の集束体が交絡した状態の中にポリウレタンが存在する構造であるが、表面側に極細繊維が交絡した本発明の目的とする緻密で均質な構造が得られていた。しかし画像解析の結果、シート状物-6の断面における空隙の平均面積は $273.4 \mu\text{m}^2$ であり、標準偏差は $746.1 \mu\text{m}^2$ であった。

比較例 11 ; (人工皮革-7の作成)

- 10 比較例 10 で作成したシート状物-6の起毛、再交絡させた表面に、離型紙を用いて実施例 5 と同様の操作でポリウレタンの皮膜を設け、銀付調人工皮革-7を得た。得られた人工皮革-7の目付けは 481 g/m^2 、厚さは 1.16 mm であり、また曲げ硬さは 0.52 g/cm 、圧縮応力は 28 g/cm であり、皮革ライク度は 54 であった。銀付調人工皮革-7は銀付調人工皮革-6と比較して表面平滑性が優れていることを除いて他はまったく同じで、非常にソフトであるが腰の強さがなく、従来の銀付調人工皮革と同様に表面を内曲げすると大きな折れ皺が発生するものであった。

比較例 12 ; (不織布-6の作成)

- 20 島成分としてポリエチレンテレフタレート、海成分としてポリエチレンとするようにして(重量比 70 : 30)、島成分 37 個の海島型となるような紡糸ノズルより紡糸し、延伸の後、5.3 デニールの延伸糸を得た。次に、油剤を 0.3 % 付着させ、スタッファボックスを通して機械捲縮を与え、熱風乾燥機で乾燥させて 45 mm に切断して海島型複合短繊維を得た。該繊維を平行カードにて開繊したカードウェブをクロスレイヤーにて積層させ、次いでニードルルーム
- 25 $800/\text{本 cm}^2$ でニードルパンチ処理を施し、目付け 400 g/m^2 の不織布を得た。その後、加熱加圧処理を施し、厚さ 1.21 mm 、見掛け密度 0.33 g/cm^3 に調整し、不織布-6を得た。得られた不織布を走査型電子顕微鏡による画像解析によって断面構造を解析しとたところ繊維間空隙の平均面積は 72

9. $5 \mu\text{m}^2$ 、標準偏差は $1179.1 \mu\text{m}^2$ であり、その画像は当然ながら繊維度が5.3デニールと太いことにより大きい空隙で構成されていた。不織布-6を 90°C に加熱されたトルエン中に浸漬し複合繊維の海成分を構成しているポリエチレンを溶解して抽出し、島成分を構成するポリエチレンテレフタレート
- 5 極細繊維を発生させて乾燥し、繊維度を測定したところ0.14デニールであった。このときの不織布の断面の走査型電子顕微鏡による画像解析の結果は、繊維間空隙の平均面積は $647.6 \mu\text{m}^2$ 、標準偏差は $1059.5 \mu\text{m}^2$ であり、極細繊維不織布ではあるが大きい空隙で構成されていた。

比較例13；（シート状物-7の作成）

- 10 比較例12で作成した不織布-6に、実施例3で使用したポリウレタンを用い、実施例3と同様の操作で含浸、凝固、洗浄および乾燥した。次いで、 90°C に加熱されたトルエン中に浸漬して複合繊維の海成分を構成しているポリエチレンを溶解して抽出し、島成分を構成するポリエチレンテレフタレートの極細繊維を発生させて乾燥した。その後、加熱加圧により厚さおよび見掛け比重を調整して
- 15 シート状物-7を得た。得られたシート状物-7の不織布：ポリウレタンの比率は重量で58：42であり、目付けは 483 g/m^2 、厚さは1.20mm、見掛け密度は 0.40 g/cm^3 であった。なお、引張強力はタテ方向 13.2 kg/cm 、ヨコ方向 11.9 kg/cm であり、破断伸度はタテ方向89%、ヨコ方向102%であった。走査型電子顕微鏡の画像解析の結果、シート状物-7
- 20 の断面における空隙の平均面積は $256.2 \mu\text{m}^2$ であり、標準偏差は728.6 μm^2 であり、その画像は約0.1デニールの極細繊維の集束体が交絡した状態の中にポリウレタンが存在する構造であり、大きい空隙が多かった。

比較例14；（人工皮革-8の作成）

- 比較例-13で作成したシート状物-7の表面に、離型紙を用いて実施例5と同様の操作でポリウレタンの皮膜を設け、銀付調人工皮革-8を得た。得られた人工皮革-8の目付けは 522 g/m^2 、厚さは1.25mmであり、また曲げ硬さは 0.59 g/cm 、圧縮応力は 28 g/cm であり、皮革ライク度は47であった。銀付調人工皮革-8は非常にソフトであるが、腰の強さがなく、従来

の銀付調人工皮革と同様に表面を内曲げすると大きな折れ皺が発生するものであった。

以上の結果を表1および表2にまとめて示した。

ここで、表1の実施例A～Cおよび表2の比較例A～Eは、それぞれ実施例お
5 よび比較例で製造された極細繊維からの不織布に対応して、実施例もしくは比較
例の不織布－シート状物－人工皮革のシリーズとしてまとめたものである。

表 1

区分	特性値	実施例 A	実施例 B	実施例 C
		<u>実施例 1</u>	<u>実施例 1</u>	<u>実施例 2</u>
不織布	S %	21	21	23
	h	0.63	0.63	0.73
	ρ	0.33	0.33	0.34
	s	223.3	223.3	186.7
	σ	474.5	474.5	375.7
		<u>実施例 3</u>	<u>実施例 3</u>	<u>実施例 4</u>
シート状物	F : R	77:23	77:23	74:26
	W	272	272	331
	h	0.65	0.65	0.74
	ρ	0.42	0.42	0.45
	s	101.6	101.6	89.2
	σ	131.3	131.3	115.0
		<u>実施例 5</u>	<u>実施例 7</u>	<u>実施例 6</u>
人工皮革	W	345	380	405
	h	0.71	0.85	0.81
	R b	0.35	0.52	0.43
	P 5	36	49	48
	P5/Rb	103	94	112

略号の説明

S % : 面積収縮率

h : 厚さ (mm)

5 ρ : 見掛け密度 (g/m^2)s : 断面空隙の平均面積 (μm^2) σ : 断面空隙の面積の標準偏差 (μm^2)W : 目付け (g/m^2)R b : 曲げ硬さ (g/cm)10 P 5 : 圧縮応力 (g/cm)

P 5 / R b : 皮革ライク度

表 2

区分	特性値	比較例 A	比較例 B	比較例 C	比較例 D	比較例 E
		<u>比較例 1</u>	<u>比較例 4</u>	<u>比較例 7</u>	<u>比較例 7</u>	<u>比較例 12</u>
不織布	S %	3	29	—	—	—
	h	0.84	0.70	1.47	1.47	1.21
	ρ	0.23	0.33	0.34	0.34	0.33
	s	297.5	457	768.5	768.5	729.5
	σ	642.2	891	1219.2	1219.2	1179.1
		<u>比較例 2</u>	<u>比較例 5</u>	<u>比較例 8</u>	<u>比較例 10</u>	<u>比較例 13</u>
シート 状物	F : R	79:21	77:23	59:41	—	70:30
	W	273	302	426	—	483
	h	0.83	0.70	1.12	—	1.20
	ρ	0.33	0.43	0.38	—	0.40
	s	185.1	252.1	297.6	273.4	256.2
	σ	387.1	574.5	795.4	746.1	728.6
		<u>比較例 3</u>	<u>比較例 6</u>	<u>比較例 9</u>	<u>比較例 11</u>	<u>比較例 14</u>
人工 皮革	W	346	375	497	481	552
	h	0.86	0.73	1.21	1.16	1.25
	Rb	0.95	0.62	0.53	0.52	0.59
	P5	34	30	28	28	28
	P5/Rb	36	48	53	54	47

略号の説明：

表 1 と同じ

- 表1および表2を比較して明らかなように、二成分以上の剥離分割型複合短繊維より製造される極細繊維からなる不織布であって、剥離分割型複合短繊維が完全に剥離分割される前に収縮処理を施して得られる不織布（比較例1、比較例4）、また、海島型複合短繊維より製造される極細繊維からなる不織布であって、
- 5 不織布をつくった後加圧熱処理して収縮させて得た不織布（比較例7、比較例12）、あるいは、この不織布から海成分を除き島成分のみからなる極細繊維の不織布とし、次いで加圧熱処理して収縮させて得たシート状物（比較例8、比較例13）など、極細繊維の集束体の交絡によって構成されている不織布を熱収縮させても、当該不織布およびそれより得られるシート状物の断面空隙の平均面積およびその標準偏差が、本発明の特定する条件を満たしておらず、本発明の目的とする均質な微細な構造の不織布が得られていない。

実施例8；（シート状物－8の作成）

- 実施例2における熱処理前の不織布に、実施例4で使用したポリウレタンを用い、実施例4と同様の操作で含浸、凝固させ、80℃で乾燥させたシート状物
- 15 －8を得た。得られたシート状物－8の上記含浸、凝固、乾燥工程での面積収縮率は15%であった。また、得られたシート状物－8の不織布：ポリウレタンの比率は重量で69：31であり、目付けは329g/m²、厚さは0.80mm、見掛け密度は0.41g/cm³であった。なお、引張強力はタテ方向12.2kg/cm、ヨコ方向10.3kg/cmであり、破断強度はタテ方向98%、
- 20 ヨコ方向122%であった。走査型電子顕微鏡の画像解析の結果、シート状物－8の断面における空隙の平均面積は117.4μm²であり、標準偏差は230.0μm²であり、その画像は極めて緻密で均質なものであった。

実施例9；（人工皮革－9の作成）

- 実施例8で作成したシート状物－8の表面に、離型紙を用いて実施例5と同様
- 25 の操作でポリウレタン皮膜を設け、銀付調人工皮革－9を得た。得られた人工皮革－9の目付けは402g/m²、厚さは0.86mmであり、また曲げ硬さは0.53g/cm、圧縮応力は54g/cmであり、皮革ライク度は102と大きく、柔軟で腰が強く、折れ皺が発生しにくく、従来の人工皮革にはみられない

緻密な均質感のあるものであり、靴材料、シート材料および各種グローブ材料などに好適な物であった。

比較例 15 ; (シート状物-9 の作成)

- 比較例 1 における熱処理前の不織布に、実施例 4 で使用したポリウレタンを用
5 い、実施例 4 と同様の操作で含浸、凝固させ、80℃で乾燥させたシート状物
-8 を得た。得られたシート状物-8 の上記含浸、凝固、乾燥工程での面積収縮
率は 1 % であった。また、得られたシート状物-9 の不織布：ポリウレタンの比
率は重量で 70 : 30 であり、目付けは 284 g/m²、厚さは 0.75 mm、
見掛け密度は 0.38 g/cm³ であった。なお、引張強力はタテ方向 14.4
10 kg/cm、ヨコ方向 12.5 kg/cm であり、破断強度はタテ方向 83 %、
ヨコ方向 104 % であった。走査型電子顕微鏡の画像解析の結果、シート状物-
9 の断面における空隙の平均面積は 185.1 μm² であり、標準偏差は 387.
1 μm² であり、その画像は大きい空隙が多く緻密で均質なものとはいえなかつ
た。

15 比較例 16 ; (人工皮革-10 の作成)

- 比較例 15 で作成したシート状物-9 の表面に、離型紙を用いて実施例 5 と同
様の操作でポリウレタン皮膜を設け、銀付調人工皮革-10 を得た。得られた人
工皮革-10 の目付けは 352 g/m²、厚さは 0.82 mm であり、また曲げ
硬さは 0.74 g/cm、圧縮応力は 32 g/cm であり、皮革ライク度は 43
20 であった。銀付調人工皮革-10 は従来の銀付調人工皮革と同様に表面を内曲げ
すると大きな折れ皺が発生するものであった。

発明の効果

本発明の不織布は、極細繊維により構成された不織布であって、

- (i) 該極細繊維は、互いに非相溶性の少なくとも 2 成分の樹脂より形成さ
25 れた剥離分割型複合短繊維の分割された極細繊維であり、
(ii) 該極細繊維は、0.01~0.5 デニールの単繊維度を有し、
(iii) 該極細繊維は、互いにランダムに交絡した緻密な不織布構造を形成し、
(iv) 見掛け密度が 0.18~0.45 g/cm³ であり、

(v) 不織布断面における繊維間空隙の平均面積が走査型電子顕微鏡の画像解析による測定方法の値で $70 \sim 250 \mu\text{m}^2$ であること、および

(vi) 不織布断面における繊維間空隙の面積の標準偏差が走査型電子顕微鏡の画像解析による測定方法の値で $200 \sim 600 \mu\text{m}^2$ の均質構造を有するこ

5 と、

を満足することを特徴とする不織布であって、この不織布は極めて緻密にして均質かつ微細な繊維空隙構造を有するものである。かくして、該不織布あるいは該不織布を高分子弾性体に含浸させて得られるシート状物は、柔らかくかつ腰が強く、折り曲げ皺の少ない微細構造を有する人口皮革、あるいは、銀付調人工皮革

10 とすることができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の熱収縮性剥離分割型複合短繊維の断面における模式的拡大図の一例を示す。

符号の説明

- 15 1 第一成分
 2 第二成分

請求の範囲

1. 極細繊維より構成された不織布であって、
 - (i) 該極細繊維は互いに非相溶性の少なくとも2成分の樹脂より形成され
 - 5 た剥離分割型複合短繊維の分割された極細繊維であり、
 - (ii) 該極細繊維は、0.01～0.5デニールの単繊維度を有し、
 - (iii) 該極細繊維は、互いにランダムに交絡した緻密な不織布構造を形成し、
 - (iv) 見掛け密度が0.18～0.45 g/cm³であり、
 - (v) 不織布断面における繊維間空隙の平均面積が走査型電子顕微鏡の画像
 - 10 解析による測定方法の値で70～250 μm²であること、および
 - (vi) 不織布断面における繊維間空隙の面積の標準偏差が走査型電子顕微鏡の画像解析による測定方法の値で200～600 μm²の均質構造を有すること、を満足することを特徴とする不織布。
- 15 2. 該剥離分割型複合短繊維は、ポリエステル成分とポリアミド成分より構成される請求項1記載の不織布。
3. 見掛け密度が0.25～0.40 g/cm³である請求項1記載の不織布。
- 20 4. 極細繊維より構成された不織布に高分子弾性体を含浸させたシート状物であって、
 - (i) 該極細繊維は、互いに非相溶性の少なくとも2成分の樹脂より形成された剥離分割型複合短繊維の分割された極細繊維であり、
 - 25 (ii) 該極細繊維は、0.01～0.5デニールの単繊維度を有し、
 - (iii) 該極細繊維は、互いにランダムに交絡した緻密な不織布構造を形成し、
 - (iv) 該シート状物は、不織布：高分子弾性体との割合が重量比で97：3～50：50であり、

- (v) 該シート状物 $0.20 \sim 0.60 \text{ g/cm}^3$ の見掛け密度を有し、
- (vi) 該シート状物は、高分子弾性体含浸不織布断面における繊維間空隙の平均面積が走査型電子顕微鏡の画像解析による測定方法の値で $70 \sim 120 \mu\text{m}^2$ であり、かつ、
- 5 (vii) 該シート状物は、高分子弾性体含浸不織布断面における繊維間空隙の面積の標準偏差が走査型電子顕微鏡の画像解析による測定方法の値で $50 \sim 250 \mu\text{m}^2$ の均質構造を有する、
- ことを満足することを特徴とするシート状物。
- 10 5. 該剥離分割型複合短繊維は、ポリエステル成分とポリアミド成分より構成される請求項4記載のシート状物。
6. 不織布：高分子弾性体の割合が重量比で $95 : 5 \sim 60 : 40$ である請求項4記載のシート状物。
- 15 7. 該高分子弾性体がポリウレタンである請求項4記載のシート状物。
8. 見掛け密度が $0.25 \sim 0.55 \text{ g/cm}^3$ である請求項4記載のシート状物。
- 20 9. 厚みが $0.3 \sim 3.0 \text{ mm}$ である請求項4記載のシート状物。
10. (1) 互いに非相溶性の少なくとも2成分の樹脂から形成された剥離分割型複合短繊維であって、該複合短繊維を構成する少なくとも一種の成分
- 25 は熱収縮性である複合短繊維によりカードウェブとし次いで積層し（積層工程）、
- (2) 得られた積層ウェブを絡合処理および剥離分割処理して、該複合短繊維を単繊維が $0.01 \sim 0.5$ デニールの極細繊維に分割させると共に

極細繊維を互いに交絡させて未収縮不織布とし（絡合・分割工程）、

- （３）得られた未収縮不織布を加熱収縮処理して極細繊維中の熱収縮性の極細繊維を熱収縮させることより面積を１０～５０％収縮させる（収縮工程）、

５ ことを特徴とする不織布の製造方法

１１．該剥離分割型複合短繊維は、ポリエステル成分とポリアミド成分より構成され、それぞれの分割された繊維の熱収縮率差が１０％以上である請求項１０記載の不織布の製造方法。

１０

１２．積層ウェブの剥離分割処理および絡合処理はニードルパンチング処理および／または高圧水流処理により行なう請求項１０記載の不織布の製造方法。

１３．収縮処理は、６５～９０℃の温水中にて行なう請求項１０記載の不織布

１５ の製造方法。

１４．収縮処理による面積収縮率が１５～４０％である請求項１０記載の不織布の製造方法。

２０ １５．（１）互いに非相溶性の少なくとも２成分の樹脂から形成された剥離分割型複合短繊維であって、該複合短繊維を構成する少なくとも一種の成分は熱収縮性である複合短繊維によりカードウェブとし次いで積層し（積層工程）、

２５ （２）得られた積層ウェブを絡合処理および剥離分割処理して、該複合短繊維を単繊維度が０．０１～０．５デニールの極細繊維に分割させると共に極細繊維を互いに交絡させて未収縮不織布とし（絡合・分割工程）、

（３）得られた未収縮不織布を加熱収縮処理して極細繊維中の熱収縮性の極細繊維を熱収縮させることより面積を１０～５０％収縮させる（収縮工

程)、次いで

(4) 得られた不織布に高分子弾性体を含浸させる(含浸工程)、
ことを特徴とするシート状物の製造方法。

- 5 16. (1) 互いに非相溶性の少なくとも2成分の樹脂から形成された剥離分割
型複合短繊維であって、該複合短繊維を構成する少なくとも一種の成分
は熱収縮性である複合短繊維によりカードウェブとし次いで積層し(積
層工程)、
10 (2) 得られた積層ウェブを絡合処理および剥離分割処理して、該複合短
繊維を単繊維度が0.01~0.5デニールの極細繊維に分割させると共に
極細繊維を互いに交絡させて未収縮不織布とし(絡合・分割工程)、
(3) 得られた未収縮不織布に高分子弾性体を含浸させ(含浸工程)、次い
で
(4) 得られた未収縮シート状物を加熱処理して極細繊維中の熱収縮性の極
15 細繊維を熱収縮させることにより面積を10~50%収縮させる(収縮
工程)、
ことを特徴とするシート状物の製造方法。

17. 不織布: 高分子弾性体の割合が重量比で97:3~50:50である請求
20 項15または16記載のシート状物の製造方法。

18. 該高分子弾性体がポリウレタンである請求項15または16記載のシート
状物の製造方法。

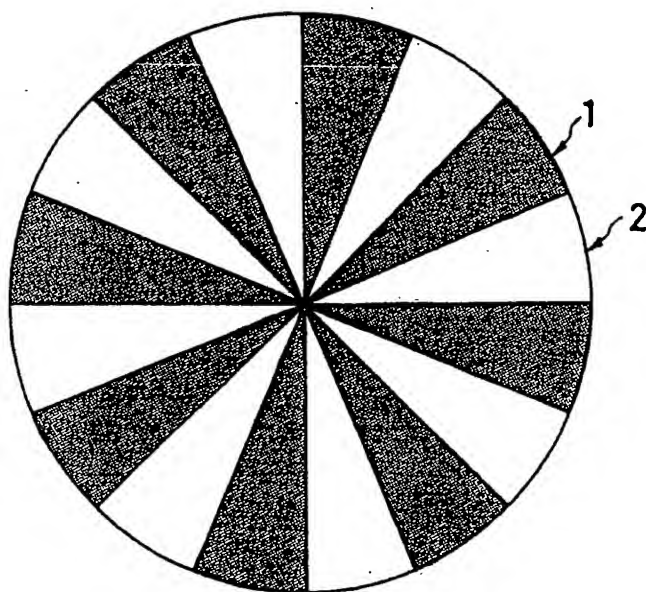
- 25 19. 収縮処理は、65~80℃の温水中で行なう請求項15または16記載
のシート状物の製造方法。

20. 請求項1記載の不織布を基材として構成された人工皮革。

21. 請求項4記載のシート状物を基材として構成された人工皮革。
22. 人工皮革が銀付調である請求項20記載の人工皮革。
- 5
23. 人工皮革が銀付調である請求項21記載の人工皮革。
24. 請求項20、21、22または23のいずれかの人工皮革を用いた靴、ボール類、家具用シート、車輛用シート、衣料、手袋、鞆またはバッグ。

$\frac{1}{1}$

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04911

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ D04H1/42, D06M15/564, D06N3/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ D04H1/00-1/74, D06M15/564, D01F8/04-8/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1995 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 57-171757, A (Kanebo, Ltd.), 22 October, 1982 (22. 10. 82) (Family: none)	1-15, 20-24
A		16-19
X	JP, 51-58578, A (Kanebo, Ltd.), 21 May, 1976 (21. 05. 76) (Family: none)	1-15, 20-24
A		16-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 January, 1999 (18. 01. 99)

Date of mailing of the international search report
26 January, 1999 (26. 01. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl[°] D04H1/42, D06M15/564, D06N3/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl[°] D04H1/00-1/74, D06M15/564, D01F8/04-8/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1995年

日本国登録実用新案公報 1994-1999年

日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 57-171757, A (鐘紡株式会社) 22. 10月. 1982 (22. 10. 82) (ファミリーなし)	1-15, 20-24
A		16-19
X	J P, 51-58578, A (鐘紡株式会社) 21. 5月. 19 76 (21. 05. 76) (ファミリーなし)	1-15, 20-24
A		16-19

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 01. 99

国際調査報告の発送日

26.01.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

洲野 留香

3B

9048

電話番号 03-3581-1101 内線 3320